

DERWENT-ACC-NO: 1999-629107

DERWENT-WEEK: 200035

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crystallized glass metal composition
for magnetic disc
substrate - containing silica,
magnesium oxide, titania,
zinc oxide and aluminum oxide of
specific particle size

PATENT-ASSIGNEE: NGK INSULATORS LTD[NIGA]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0099852 (March 30, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 11278865 A		October 12, 1999	N/A
011	C03C 010/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 11278865A	N/A	
1998JP-0099852	March 30, 1998	

INT-CL (IPC): C03C010/04, G11B005/62

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11278865A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Basic composition contains 44-52 wt% SiO₂, 16-25 wt% MgO, 13-20 wt% Al₂O₃, 10-15 wt% TiO₂, 1-8 wt% ZnO, 0-5 wt% ZrO₂, 0-3 wt% Li₂O, 0-3 wt% B₂O₃, 0-5 wt% P₂O₅ and 0-2 wt% Sb₂O₃.

DETAILED DESCRIPTION - The particle size of crystal grain is 0.01-0.1 μ m. The main crystal phase of glass is enstatite. An INDEPENDENT CLAIM is also

included for the manufacture of crystallized glass.

USE - Used for magnetic disc substrate.

ADVANTAGE - Minimizes surface roughness by precision polishing. The surface defect resulting from the stria in a crystallized glass is prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: GLASS METAL COMPOSITION MAGNETIC DISC
SUBSTRATE CONTAIN SILICA
MAGNESIUM OXIDE TITANIA ZINC OXIDE OXIDE
SPECIFIC PARTICLE SIZE

DERWENT-CLASS: L03 T03

CPI-CODES: L01-A06D; L01-L04; L03-B05B; L03-B05L;

EPI-CODES: T03-A01B1A; T03-A01C1A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1498U; 1510U ; 1520U ;
1521U ; 1523U ; 1527U
; 1544U ; 1694U ; 1941U ; 1966U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-183452

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-465610

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-278865

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 3 C 10/04

C 0 3 C 10/04

G 1 1 B 5/62

G 1 1 B 5/62

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-99852

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月30日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号

(72) 発明者 阿部 真博

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 高橋 貴博

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 美和 哲雄

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 8 名)

(54) 【発明の名称】 磁気ディスク基板用結晶化ガラス、磁気ディスク用基板、磁気ディスクおよび磁気ディスク基板用結晶化ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】磁気ディスク基板用結晶化ガラスにおいて、強度およびヤング率を高くし、磁気ディスク用基板を精密研磨加工した後の中心線平均表面粗さ R_a を顕著に小さくできるようにする。

【解決手段】磁気ディスク基板用結晶化ガラスの基本組成が SiO₂ : 44~52 重量%、MgO : 16~25 重量%、Al₂O₃ : 13~20 重量%、TiO₂ : 10~15 重量%、ZnO : 1~8 重量%、ZrO₂ : 0~5 重量%、Li₂O : 0~3 重量%、B₂O₃ : 0~3 重量%、P₂O₅ : 0~5 重量% および Sb₂O₃ : 0~2 重量% であり、前記結晶化ガラスの主結晶相がエンスタタイト層であり、結晶化ガラスの結晶粒子の粒径が 0.01 μm~0.1 μm である。好ましくは、結晶化ガラスの精密研磨加工後の中心線平均表面粗さ R_a が 1~6 オングストロームである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】磁気ディスク基板用結晶化ガラスであって、この結晶化ガラスの基本組成が SiO_2 : 44~52重量%、 MgO : 16~25重量%、 Al_2O_3 : 13~20重量%、 TiO_2 : 10~15重量%、 ZnO : 1~8重量%、 ZrO_2 : 0~5重量%、 Li_2O : 0~3重量%、 B_2O_3 : 0~3重量%、 P_2O_5 : 0~5重量%および Sb_2O_3 : 0~2重量%であり、前記結晶化ガラスの主結晶相がエンスタタイト相であり、前記結晶化ガラスの結晶粒子の粒径が0.01 μm ~0.1 μm であることを特徴とする、磁気ディスク基板用結晶化ガラス。

【請求項2】ビッカース硬度が860~1100である、請求項1記載の磁気ディスク基板用結晶化ガラス。

【請求項3】精密研磨加工後の中心線平均表面粗さ R_a が1~6オングストロームであることを特徴とする、請求項1または2の磁気ディスク基板用結晶化ガラス。

【請求項4】25~100℃における熱膨張係数が $60 \sim 85 \times 10^{-7}/\text{K}$ であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一つの請求項に記載の磁気ディスク基板用結晶化ガラス。

【請求項5】前記磁気ディスク基板用結晶化ガラスの前記基本組成が、 SiO_2 : 46~50重量%、 MgO : 18~22重量%、 Al_2O_3 : 16~19重量%、 TiO_2 : 11~13重量%、 ZnO : 2~5%、 ZrO_2 : 0~4重量%、 Li_2O : 0~2%、 B_2O_3 : 0~2重量%、 P_2O_5 : 0~3重量%、 Sb_2O_3 : 0.2~1.5重量%であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一つの請求項に記載の磁気ディスク基板用結晶化ガラス。

【請求項6】請求項1~5のいずれか一つの請求項に記載の磁気ディスク基板用結晶化ガラスからなる磁気ディスク用基板であることを特徴とする、磁気ディスク用基板。

【請求項7】請求項6記載の磁気ディスク用基板、前記磁気ディスク用基板上に形成されている下地膜、およびこの下地膜上の金属磁性層を備えていることを特徴とする、磁気ディスク。

【請求項8】磁気ディスク基板用結晶化ガラスを製造する方法であって、基本組成が SiO_2 : 44~52重量%、 MgO : 16~25重量%、 Al_2O_3 : 13~20重量%、 TiO_2 : 10~15重量%、 ZnO : 1~8重量%、 ZrO_2 : 0~5重量%、 Li_2O : 0~3重量%、 B_2O_3 : 0~3重量%、 P_2O_5 : 0~5重量%および Sb_2O_3 : 0~2重量%である親ガラスを、 $(T_g - 30)^\circ\text{C} \sim (T_g)^\circ\text{C}$ (T_g は前記親ガラスのガラス転移温度である)の範囲で保持して核形成し、次いで925℃~1075℃で保持して結晶化させることを特徴とする、磁気ディスク基板用結晶化ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気ディスク基板用結晶化ガラス、これを使用した磁気ディスク用基板と磁気ディスク、および磁気ディスク用基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、結晶化ガラス製の磁気ディスク基板が検討されている。結晶化ガラスにおいては、含有されるアルカリ金属イオンのほとんどが結晶相中に存在しており、ガラスマトリックス中には微量しか存在しないために、アルカリ金属成分が溶出して磁性膜を腐食するという問題は生じない。

【0003】マルチメディア化の進展に伴い、特に画像情報などの大容量の情報を、一層小型の磁気ディスク内に記録したいとの要望が強くなり、磁気ディスクにおける記録密度の一層の向上が求められるようになってきた。この結果、特に磁気ディスクのリードライトゾーンにおいては、中心線平均表面粗さ (R_a) を、10オングストローム以下の領域まで低下させることが求められている。

【0004】しかし、結晶化ガラスの場合には、結晶相と非晶質相との硬度が相違している。このため、ポリッシング加工後においても、結晶相と非晶質相との間で不可避免的に微小な凹凸が発生してしまう。この結果、加工面の中心線平均表面粗さを10オングストローム以下に抑えることは困難であった。

【0005】特開平9-208260号公報においては、特定組成の特定の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスからなる磁気ディスク基板を使用し、これを精密研磨することによって、表面粗度が2~10オングストロームの基板を得ようと試みている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、エンスタタイト相を主結晶相とする結晶化ガラスを、磁気ディスク用基板に対して適用することを検討した。このような検討は従来は行われていなかった。本発明者は、この検討の結果、磁気ディスク用基板に対して適用するには、以下のような問題点があることを発見した。

【0007】特許第2648673号公報では、エンスタタイトを主結晶相とする高耐火性結晶化ガラスが開示されている。しかし、ここで開示されている溶解条件は、1650℃で16時間と高温であるので、ルツボの内壁に白金を用いる、一般的な光学ガラスの溶解方法が使用できない。この結果、結晶化ガラス中の脈理が消えず、ガラスを研磨した後に、盛り上がった表面欠陥 (凸) を作りやすく、磁気ディスク用途には向かない。また、このガラスは、1200℃、特に1400℃以上の高温条件で使用される結晶化ガラスである。

【0008】特開平7-53238号公報では、溶解温

度が1550~1600℃の、エンスタタイト相を主結晶相とする透明な結晶化ガラスが開示されている。この特許に開示されている結晶化ガラスは、特許第2648673号公報と同じく、溶解温度が高いため、脈理のない結晶化ガラスが得られず、この結果、ガラスを研磨した後に、盛り上がった表面欠陥(凸)を作りやすく、磁気ディスク用途には向かない。また、Zr, Y, Laという、質量数の大きい元素群を多量に含むため、結晶化ガラスの比重が大きくなるので、これを磁気ディスク用基板の材料に適用すると、磁気ディスクを回転させるためのモーターの負荷が大きくなるため、磁気ディスク用途に適さない。

【0009】また、特開昭64-52632号公報では、1400~1500℃で溶解可能な、エンスタタイト相を析出する結晶化ガラスが開示されている。しかし、この結晶化ガラスでは、エンスタタイト相とともにルチル相の存在が開示されている。ルチル相が存在すると、精密研磨後の表面粗さが悪くなるので、前述の理由から、磁気ディスク基板用途には明らかに適していない。本発明者が、独自の研究の結果、発見したところによると、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ 系結晶化ガラスに、 MgO 以外のアルカリ土類を含有すると、エンスタタイト相に加えてルチル相が析出しやすくなることが分かっている。特開昭64-52632号公報では、 CaO を必須成分として含有しているために、ルチル相が析出していると考えられる。

【0010】本発明の課題は、磁気ディスク基板用結晶化ガラスにおいて、磁気ディスク用基板を精密研磨加工した後の中心線平均表面粗さ R_a を顕著に小さくできるようにすることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、磁気ディスク基板用結晶化ガラスであって、結晶化ガラスの基本組成が $\text{SiO}_2 : 44 \sim 52$ 重量%、 $\text{MgO} : 16 \sim 25$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 13 \sim 20$ 重量%、 $\text{TiO}_2 : 10 \sim 15$ 重量%、 $\text{ZnO} : 1 \sim 8$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 0 \sim 5$ 重量%、 $\text{Li}_2\text{O} : 0 \sim 3$ 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3 : 0 \sim 3$ 重量%、 $\text{P}_2\text{O}_5 : 0 \sim 5$ 重量%および $\text{Sb}_2\text{O}_3 : 0 \sim 2$ 重量%であり、結晶化ガラスの主結晶相がエンスタタイト層であり、結晶化ガラスの結晶粒子の粒径が0.01 μm ~0.1 μm であることを特徴とする。

【0012】また、本発明は、前記のガラスからなる磁気ディスク用基板であることを特徴とする。

【0013】また、本発明に係る磁気ディスクは、前記の磁気ディスク用基板、その上に形成されている下地膜、およびこの下地膜上の金属磁性層を備えていることを特徴とする。

【0014】また、本発明は、磁気ディスク基板用結晶化ガラスを製造する方法であって、基本組成が $\text{SiO}_2 : 44 \sim 52$ 重量%、 $\text{MgO} : 16 \sim 25$ 重量%、

$\text{Al}_2\text{O}_3 : 13 \sim 20$ 重量%、 $\text{TiO}_2 : 10 \sim 15$ 重量%、 $\text{ZnO} : 1 \sim 8$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 0 \sim 5$ 重量%、 $\text{Li}_2\text{O} : 0 \sim 3$ 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3 : 0 \sim 3$ 重量%、 $\text{P}_2\text{O}_5 : 0 \sim 5$ 重量%および $\text{Sb}_2\text{O}_3 : 0 \sim 2$ 重量%である親ガラスを、 $(T_g - 30)^\circ\text{C} \sim (T_g)^\circ\text{C}$ (T_g は前記親ガラスのガラス転移温度である)の範囲で、好ましくは1~4時間保持して核形成し、次いで925℃~1075℃で、好ましくは2~6時間保持して結晶化させることを特徴とする。

10 【0015】本発明の組成範囲の親ガラスは、溶解温度を1400~1500℃にすることができる。これは、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ の相図の液相温度の低い領域に組成を限定していること、および ZnO の含有効果によると考えられる。更に、 Li_2O 、 B_2O_3 、 P_2O_5 を添加することにより、親ガラスの溶解温度を1300℃まで下げることができる。

20 【0016】 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ 系結晶化ガラスは、高温時の粘性が低く、ガラス転移温度が高く、液相温度が高いという特徴が知られている。従って、磁気ディスク用のガラスの成形方法としては、鋳込み成形、引き出し成形法が適している。しかし、 ZrO_2 を含有させると親ガラスの粘性が高くなり、ダイレクトプレス成形法をとることが可能になる。ダイレクトプレス成形法は、後加工が少なく、加工コストを低くできる。

30 【0017】この親ガラスを925℃~1075℃で、好ましくは2~6時間結晶化すると、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (エンスタタイト相)を主結晶相とする結晶化ガラスが得られる。結晶化済みのガラスをHFでエッチングした後、走査型顕微鏡で観察すると、エンスタタイトの結晶は、0.01から0.1 μm の大きさで存在していることを発見した。

【0018】特に、一般的に結晶化ガラスで実行されている、ガラス転移温度 $T_g + 20 \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ の温度で核形成した後に結晶化させるのではなく、ガラス転移温度 $T_g - 30 \sim T_g \pm 0^\circ\text{C}$ の範囲で核形成した後に結晶化することによって、結晶粒径は0.01 μm から0.08 μm までに顕著に減少する。

40 【0019】この結晶化済みの結晶化ガラスを精密研磨すると、 R_a が8オンゲストローム以下、特に1~6オンゲストロームの平滑面を有する精密研磨体が得られる。これは、結晶粒径が微細であること、結晶化度が高いこと、結晶の間を埋めるガラスの層が薄いことによるものと考えられる。

50 【0020】X線回折法により、結晶化ガラスの結晶相を同定すると、 MgSiO_3 (エンスタタイト相)の他には、 $\text{MgAl}_2\text{TiO}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Ti}_7\text{O}_{25}$ (MAT)、 $(\text{Mg}, \text{Al})\text{SiO}_3$ (MAS1)、 ZnAl_2O_4 (ガーナイト)等が見られることがあった。

【0021】なお、 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (コージェライト相、インド石)、 TiO_2 (ルチル相)、 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (MAS2) が存在すると、精密研磨後の表面粗さが劣化する傾向がある。

【0022】特に、 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (コージェライト相、インド石) は、結晶化温度が1100℃以上になると、認められるようになる。また、 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (MAS2) は、結晶化温度が900℃以下になると、認められるようになる。従って、結晶化温度は、925~1075℃が特に好ましい。

* 10

化 学 式	名 称	カードNo.	略 称
$MgSiO_3$	エンスタタイト	19-0768	MS
$MgAl_2Ti_3O_{11}$	MAT	5-0450	MAT
$Mg_2Al_4Ti_7O_{25}$	MAT	5-0451	
$(Mg:Al)SiO_3$	MAS	35-0310	MAS1
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	コージェライト	12-0303	Co
	インド石	13-0293	In
$ZnAl_2O_4$	ガーナイト	5-0669	Ga
TiO_2	ルチル	21-1276	T
$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	MAS	14-0346	MAS2
$MgAl_2O_4$	スピネル	21-1152	Sp
SiO_2	β石英	11-0252	S1
SiO_2	dis石英	12-0708	S2

【0025】結晶化ガラスの結晶化率は、70%以上とすることが好ましい。なお、結晶相中で、エンスタタイト相が主結晶相であるとは、X線回折法において、エンスタタイト相のピーク強度が最も大きいことをいう。

【0026】親ガラス中の各成分の比率について述べる。 SiO_2 の量は、44重量%以上とし、46重量%以上とすることが特に好ましい。これによって、結晶化後の粒子が微細化する。また、 SiO_2 を52重量%以下 (特に好ましくは50重量%以下) とすることによって、親ガラスの溶解温度を低減でき、親ガラスの失透も起こりにくい。

【0027】 MgO の量を16重量%以上 (特に好ましくは18重量%以上) とすることによって、エンスタタイト相が得られ、親ガラスの溶解温度を低減できる。 MgO の量を25重量%以下 (特に好ましくは22重量%以下) とすることによって、ガラスの溶解温度を低減でき、親ガラスの失透を防止できる。

【0028】 Al_2O_3 の量を13重量%以上 (特に好ましくは16重量%以上) とすることによって、ガラスの溶解温度を低減できる。 Al_2O_3 の量を20重量%以下 (特に好ましくは19重量%以下) とすることによって、エンスタタイト相が得られ、親ガラスの溶解温度を低減できる。

※ 50

* 【0023】 TiO_2 (ルチル相) は、親ガラスにCa, Sr, Baを含有させると、析出するようになる。特に、Caはその効果が顕著である。従って、Mg以外のアルカリ土類金属を含有させないことが特に好ましい。

【0024】以下に、各結晶相の化学式、名称、JCPDSカード番号、略称 (表2~表6で後述する) を示す。

【表1】

※ 【0029】 TiO_2 の量を10重量%以上 (特に好ましくは11重量%以上) とすることによって、結晶後の粒子が微細化し易くなる。 TiO_2 の量を15重量%以下 (特に好ましくは13重量%以下) とすることによって、親ガラスの失透を防止できる。

【0030】 ZnO の量を1重量%以上 (特に好ましくは2重量%以上) とすることによって、親ガラスの溶解温度が高くなる。 ZnO の量を8重量%以下 (特に好ましくは5重量%以下) とすることによって、親ガラスの失透を防止でき、ビッカース硬度を高くできる。

【0031】次に親ガラス中の任意成分について述べる。 ZrO_2 を添加することによって、ガラスの粘度を調整できる。 ZrO_2 の量は、5重量%以下とし、4重量%以下とすることが特に好ましい。これによって親ガラスの粘度が過度に増大するのを防止できる。 ZrO_2 を添加する場合には、その量を0.5重量%以上とすることが好ましい。

【0032】 Li_2O を添加することによって、親ガラスの溶解性が向上する。 Li_2O の量を3重量%以下 (特に好ましくは2重量%以下) とすることによって、結晶化後の結晶粒子が微細化する。 Li_2O を添加する場合には、その量を0.1重量%以上とすることが好ましい。

【0033】 B_2O_3 を添加することによって、親ガラスの溶解性が向上する。 B_2O_3 の量を3重量%以下（特に好ましくは2重量%以下）とすることによって、結晶化後の結晶粒子が微細化する。 B_2O_3 を添加する場合には、その量を0.5重量%以上とすることが好ましい。

【0034】 P_2O_5 を添加することによって、親ガラスの溶解性が向上する。 P_2O_5 の量を5重量%以下（特に好ましくは3重量%以下）とすることによって、結晶化後の結晶粒子が微細化する。 P_2O_5 を添加する場合

には、その量を0.5重量%以上とすることが好ましい。

【0035】 Sb_2O_3 はガラスの脱泡剤として作用する。 Sb_2O_3 の量は、2重量%以下（特に好ましくは0.2-1.5重量%）で十分な効果がある。

【0036】親ガラスを製造する際には、上記の各金属原子を含有する各原料を、上記の重量比率に該当するように混合し、この混合物を熔融させる。この原料としては、各金属原子の酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物を例示することができる。また、親ガラスを熱処理して結晶化させる際の雰囲気としては、大気雰囲気、還元雰囲気、水蒸気雰囲気、加圧雰囲気等を選択することができる。

【0037】上記の結晶化ガラスからなる素材を、砥粒によって精密研磨加工する工程では、いわゆるラッピング、ポリッシング等、公知の精密研磨加工方法によって研磨し、磁気ディスク基板を作製できる。また、本発明の磁気ディスク基板の主面上には、下地処理層、磁性膜、保護膜等を形成することができ、更に保護膜上に潤滑剤を塗布することができる。

【0038】

【実施例】【実験1】

（親ガラスの作成）表2、表3、表4に示す、各種金属酸化物の重量比になるように、各金属を含む化合物を混合した。この混合物250gを、容積200ccの白金製ルツボに入れ、1430℃で6時間熱処理し、熔融させた。炉の温度を1300℃に低下させ、1300℃で1時間保持した後、カーボン製の型にガラスの熔融物を流しだし、成形した。これを700℃で1時間アニールした後、徐冷して、親ガラスの円盤状成形体を得た。

【0039】この親ガラスの成形体から、寸法15mm×15mm×厚さ0.85mm、寸法22mm×22mm×厚さ0.85mm、寸法5mm×30mm×厚さ0.85mm、寸法10mm×45mm×厚さ1.2mmの、各板状試料を切り出した。なお、厚さ0.85（mm）の板状試料、および厚さ1.2（mm）板状試料の各両面は、#400の砥石で仕上げ加工した。

【0040】（ガラス転移温度の測定）寸法5mm×30mm×厚さ0.85mmの板状試料から、長さ20mmの試験試料を切り出した。熱膨張率測定装置（マック

サイエンス製「TD5000S」）で、試験試料の熱膨張率を、室温-900℃の範囲で測定した。なお、この熱膨張率測定装置は、ガラスが屈伏した時点で、測定が自動停止する機能を備えている。温度に対して、ガラスの熱膨張曲線が偏曲する温度を、ガラス転移温度（ T_g ）とした。この値を表2-表4に示す。

【0041】（結晶化ガラスの製造）各板状試料を、窒素雰囲気中で、厚さ5mmのカーボン板に挟んだ状態で結晶化させた。結晶化のスケジュールは、720℃の核形成温度まで、300℃/時間で昇温し、720℃で2時間保持し、720℃から1000℃まで300℃/時間で昇温し、1000℃で4時間保持し、1000℃から室温まで200℃/時間で降温した。

【0042】（結晶相の同定、各結晶相の構成比率の計算）銅の $K\alpha$ 線を用い、X線回折装置（理学電機製「ガイガーフレックス」：管電圧30kV、管電流20mA）を使用して、結晶化の終わった寸法15mm×15mmの板状試験試料の表面の結晶相を同定した。その際、走査角度は、 $2\theta=15\sim40^\circ$ で行った。検出された各結晶相を、表2-表4に示す。

【0043】実験番号1-1から1-15（本発明例）においては、いずれの試料においても、主結晶相として、エンスタタイト相（化学式 $MgO \cdot SiO_2$ ：JCPDS No.19-0768：回折角度 $2\theta=31.1^\circ$ ）が析出していた。また、副結晶として、MAT（ $2\theta=25.9^\circ$ ）が析出しており、更に、MAS（ $2\theta=36.0^\circ$ ）またはガーナイト相（ $2\theta=36.8^\circ$ ）が観察された。

【0044】表4の本発明外の実験番号1-21から1-28においては、種々の結晶相が確認された。

【0045】（熱膨張係数の測定）結晶化の終わった、寸法5mm×30mmの試料を切断して、長さ20mmの測定試料を作成した。熱膨張率測定装置（マックサイエンス製「TD5030S」）で、試験試料の熱膨張率を、-75℃~110℃の範囲で測定した。25℃を基準にして100℃までの熱膨張係数を計算した。この値を表2-表4に示す。

【0046】（精密研磨加工後の平滑面における R_a の測定）結晶相の同定の終わった寸法15mm×15mmの板状試料を、#700の研削砥石を使って、試料の厚みが0.645mmになるまで精密研削加工した。次いで、両面ポリッシュ盤を使って、粒径0.3 μ mの高純度酸化ジルコニウム砥粒を使って、試料の厚さが0.635mmになるまでポリッシュ加工した。更に、粒径50オングストロームのコロイダルシリカ砥粒を使って、2段階目のポリッシュ加工を行い、厚さ0.635mmの精密研磨体を得た。

【0047】シリコン製のカンチレバー（共振周波数300kHz）を用いた、原子間力顕微鏡（PSI製「M5」）のタッピングモードで、精密研磨体の表面の中心

線平均表面粗さ (Ra) を測定した。この値を表2-表4に示す。

【0048】(微構造観察) 各精密研磨体を、5%フッ酸水溶液で10分間エッチングした後、走査型電子顕微鏡で、結晶の大きさを観察した。観察された結晶粒径を、表2-表4に示す。

【0049】(抗折強度の測定) 結晶化の終わった、寸法22mm×22mmの板状試料を、寸法15mm×15mmの板状試料と同じ手順で、精密研磨した。その後、寸法2mm×20mmの測定試料を切り出し、下スパン15mm、上スパン5mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で4点曲げ試験を行い、抗折強度を求めた。

* 【0050】(ヤング率測定) 結晶化の終わった、寸法10mm×45mmの板状試料を、寸法15mm×15mmの板状試料と同じ手順で、精密研磨した。その後、寸法4mm×40mmの測定試料を切り出し、この試料に歪みゲージを貼った上で、下スパン30mm、上スパン10mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で4点曲げ試験を行い、荷重と変位の関係からヤング率を計算した。

【0051】(ビッカース硬度の測定) 精密研磨後の試料について、マイクロビッカース硬度計を使用して、押し込み圧1kgfでビッカース硬度を測定した。

【0052】

* 【表2】

		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
酸化物重量百分率 %	SiO ₂	48.9	46.8	51.8	49.7	47.5	47.1	47.3	44.8
	Al ₂ O ₃	18.0	17.8	15.8	16.7	19.9	16.0	17.5	19.0
	MgO	21.6	20.9	18.3	19.7	18.4	22.7	21.1	22.3
	TiO ₂	10.0	13.0	11.6	11.4	11.7	11.7	11.6	11.4
	ZnO	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
T _g	℃	741	743	737	741	739	739	740	739
結晶相	主1	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS
	副2	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT
	副3	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1
結晶粒径	μm	0.08	0.01	0.06	0.03	0.04	0.03	0.03	0.07
Ra (Å)		5	1	6	3	4	4	2	6
熱膨張率 α	×10 ⁻⁷ /k	66	73	69	62	67	71	68	69

【0053】

※ ※【表3】

11

12

		1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15
酸化物重量百分率%	SiO ₂	46.0	47.0	46.5	47.0	46.7	46.3	45.4
	Al ₂ O ₃	17.1	17.5	17.3	17.4	17.3	17.2	16.8
	MgO	20.6	21.0	20.8	21.0	20.9	20.7	20.3
	TiO ₂	11.6	12.3	12.1	12.3	12.2	12.1	11.8
	ZnO	4.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	その他	—	Li ₂ O 0.5	K ₂ O 1.6	B ₂ O ₃ 0.6	P ₂ O ₅ 1.2	ZrO ₂ 2.0	ZrO ₂ 4.0
Tg	℃	732	739	738	740	739	746	748
結晶相	主1	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS
	副2	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT	MAT
	副3	Ga	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1	MAS1
結晶粒径	μm	0.06	0.03	0.06	0.05	0.03	0.04	0.03
Ra (Å)		5	3	5	4	3	2	3
熱膨張率α	×10 ⁻⁷ /k	66	70	69	71	70	67	68

【0054】

* * 【表4】

		1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28
酸化物重量百分率%	SiO ₂	48.9	46.9	57.5	53.2	47.0	46.9	46.5	46.1
	Al ₂ O ₃	18.2	24.8	18.0	20.1	28.0	17.4	17.2	17.1
	MgO	21.9	15.0	14.0	13.6	12.0	21.0	20.8	20.6
	TiO ₂	9.0	11.0	6.0	7.2	7.0	11.8	11.8	11.7
	ZnO	1.5	1.8	4.0	—	3.0	1.5	1.5	1.5
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
	その他				Li ₂ O 0.4	ZrO ₂ 2.0	CaO 0.9	SrO 1.7	BaO 2.5
Tg	℃	741	746	743	742	757	740	743	742
結晶相	主1	MS	S1	S2	MAS2	S1	MS	MS	MS
	副2	MAT	MAS1	Ga	MS	Co	T	T	T
	副3	MAS1	MS	MS	MAT	Sp	MAS1	MAS1	MAS1
結晶粒径	μm	0.2	0.8	3.0	1.2	1.0	0.3	0.2	0.2
Ra (Å)		10	21	59	19	26	10	8	8
熱膨張率α	×10 ⁻⁷ /k	65	66	55	66	84	70	68	67

【0055】実験番号1-21においては、TiO₂の量を9.0重量%にしたが、結晶粒径が0.2μm程度であり、精密研磨後の表面粗さは10オングストロームであった。TiO₂の量が10重量%を超えて増加すると、結晶が微細化し、精密研磨後の表面粗さは、5オングストローム以下と著しく低下する。ただし、これが15重量%を越えると、親ガラスが失透しやすくなるた

※め、TiO₂量は、10～15重量%とするべきである。更に、本発明例の実験番号1-2～1-15に示すように、11～13重量%とすることが特に好ましい。

【0056】実験番号1-3～1-9の各例においては、いずれの例でも、0.02～0.07μmの粒径が得られ、精密研磨後の表面粗さは、5オングストローム以下になった。ここで、実施例1-3、1-4、1-

※50

7、1-8と、 SiO_2 の量が減少するにつれて、結晶粒径がいったん減少し、再び増加している。また、実施例1-3の(SiO_2 が51.8重量%)は、親ガラスが若干失透しやすい傾向があった。従って、 SiO_2 量に関しては、44~52重量%とすべきであり、46~50重量%が特に好ましい。

【0057】実験番号1-10~15においては、必須成分以外に、 Li_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 ZrO_2 を含有させた。これらの例でも、いずれもエンスタタイト相を主結晶相とする結晶化ガラスが得られた。 K_2O を含有させると、若干結晶粒子が大きくなる傾向があるので、 K_2O 以外の含有が好ましい。また、実験番号1-1~1-15においては、いずれも脈理に起因する凸部などは観察されなかった。

【0058】本発明外の実験番号1-22~1-25においては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 の少なくとも1つの成分比率が、本発明の請求項1の範囲から外れている。これらの実験番号では、結晶化後の主結晶相が、エンスタタイト相にならなかった。これらの結晶を主結晶としたガラスは結晶粒径が大きく、精密研磨後に10オングストローム以下の表面粗さを得ることができなかった。

【0059】図1に、本発明内の実験番号1-4の試料のセラミックス構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。図2に、本発明内の実験番号1-7のセラミックス構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。いずれも、極めて微細な*

*粒子が観察される。図3に、本発明外の実験番号1-21の微構造のセラミックス組織の走査型電子顕微鏡写真を示す。図1、2に比べると、粗大な粒子が観察される。

【0060】また、本発明内の実験番号1-4、1-7、本発明外の実験番号1-23の各試料のビッカース硬度を測定した。この結果、1-4では910であり、1-7では975であり、1-23では、780であった。

10 【0061】また、本発明内の実験番号1-4、1-7、本発明外の実験番号1-23の各試料のヤング率を測定した。この結果、1-4では126であり、1-7では137であり、比較例1-3では111であった。

【0062】[実験2]表2の実験番号1-7の組成の親ガラスの成形体を、実験1と同様にして作製し、この親ガラスを、実験1と同様にして結晶化させた。この際、核形成条件は、715℃で2時間とし、結晶化温度を、表5に示すように変化させた。ただし、各結晶化温度における保持時間は、すべて4時間で行った。昇温速度、降温速度は、実験1と同じ条件とした。

20 【0063】実験1と同様に、結晶相の同定、Raの測定、微構造の観察、熱膨張係数の測定を行った。結果を表5に示す。

【0064】

【表5】

		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
結晶化温度	℃	900	950	1000	1050	1100	1200
結晶相	主1	MS	MS	MS	MS	In	In
	副2	MAS2	MAS1	MAT	MAT	MS	MT
	副3	MAS1	MAT	MAS1	MAS1	MT	MS
	副4	MAT			Sp	MAS1 Sp	
結晶粒径	μm	0.13	0.05	0.03	0.04	0.3	1.0
Ra (Å)		9	4	3	4	17	47
熱膨張率 α $\times 10^{-1}/\text{K}$		71	72	70	68	57	52

【0065】本発明の方法外の実験番号2-1では、結晶化温度が900℃である。主結晶相は、エンスタタイト相であるが、副結晶相として、 $2\theta=24.1^\circ$ に回折ピークのある「MAS2」が出ている。この時の微構造写真を図4に示す。粒径0.1μm以上の粒子が見られる。そのため、精密研磨後の表面粗さは、9オングストロームと大きい。

【0066】本発明の方法内の実験番号2-2、2-3、2-4に示すように、結晶化温度が950℃以上になると、MAS2の結晶相は析出せず、極めて微細な結※50

※晶が得られ、表面粗さも良好になる。

【0067】本発明の方法外の実験番号2-5、2-6では、結晶化温度が1100℃以上であるが、インディアライトの結晶が析出し始める。この結晶は粗大粒子を作るため、表面粗さを劣化させる。なお、インディアライトとは、αコーディエライトのことである。

【0068】従って、結晶化温度は、925℃~1075℃とすべきであり、更に好ましくは950℃~1050℃である。

【0069】(実験3)実験1における実験番号1-4

の組成の親ガラスの成形体を、実験1と同様に作製し、実験1と同様に結晶化させた。この際、核形成条件を、表6に示すように変化させた。核形成温度における保持時間は、2時間とした。その後、1000℃で4時間結晶化させた。昇温速度、降温速度は、実験1と同じにした。

【0070】実験1と同様に、結晶相の同定、表面粗さの測定、微構造の観察を行った。結果を表6に示す。

【0071】

【表6】

		3-1	3-2	3-3
核形成温度	℃	710	730	765
T _g との差	℃	-29	-9	+26
結晶相	主1	MS	MS	MAT
	副2	MAT	MAT	MS
	副3	MAS1	MAS1	MAS1
	副4			
結晶粒径	μm	0.03	0.06	0.5
Ra (Å)		3	5	25

【0072】核形成温度が上がるにつれて、エンスタイトに対する「MAT」相の比率が大きくなる。本発明外の実験番号3-3では、一般の結晶化ガラスで行われるのと同じように、ガラス転移温度T_g+26℃で核形成させた。図5に、実験番号3-3の試料の微構造のセ

ラミックス組織の写真を示す。0.5μmの粗大粒子が見られる。このため、切蜜研磨後の表面粗さが悪くなっている。

【0073】本発明内の実験番号3-1、3-2では、いずれも粒径0.1μm以下の結晶が観測され、精密研磨加工後のRaは5オングストローム以下になっている。従って、核形成温度は、T_g-30~T_g±0℃とすべきであり、更に好ましくは、T_g-30~T_g-10℃とする。

10 【0074】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、磁気ディスク基板用結晶化ガラスにおいて、磁気ディスク用基板を精密研磨加工した後の中心線平均表面粗さRaを顕著に小さくできるようにし、また精密研磨加工後に、結晶化ガラス中の脈理に起因する表面欠陥（凸部）が生じないようにできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明内の実験番号1-4の試料のセラミックス構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。

20 【図2】本発明内の実験番号1-7の試料のセラミックス構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。

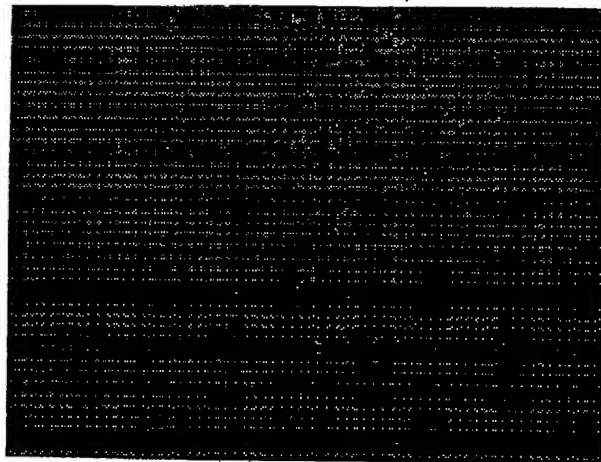
【図3】本発明外の実験番号1-21の試料のセラミックス組織の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図4】本発明の方法外の実験番号2-1の試料のセラミックス組織の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図5】本発明の方法外の実験番号3-3の試料のセラミックス組織の写真を示す。

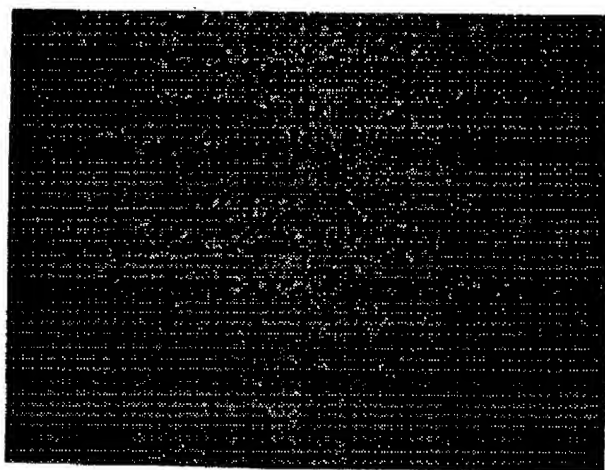
【図1】

図面代用写真



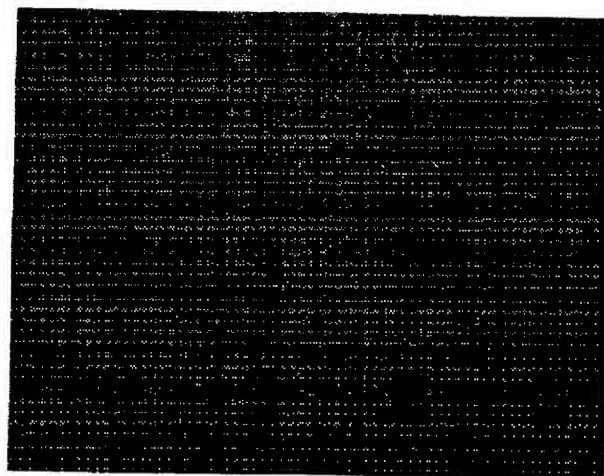
【図2】

図面代用写真



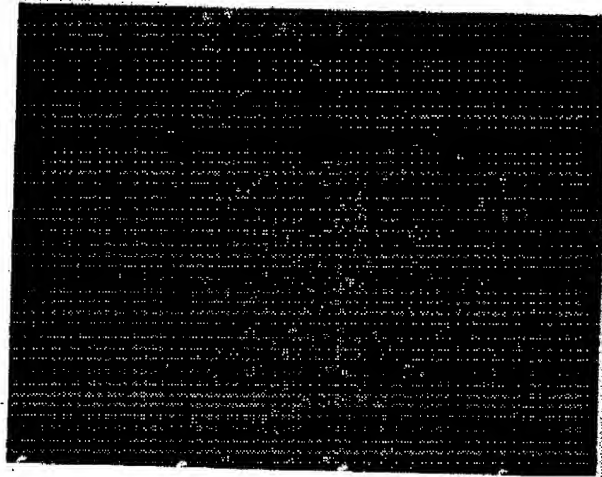
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真

